

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200425014

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

多酸、Cu(I) 与吡嗪衍生物配位聚合物的
水热合成与表征

Hydrothermal Syntheses and Characterizations of POM,
Cu(I) and Ramifications of Pyrazine Coordination Polymers

胡 向 阳

指导教师姓名: 任艳平 副教授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2007 年 6 月

论文答辩日期: 2007 年 6 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 6 月



Hydrothermal Syntheses and Characterizations of POM, Cu(I) and Ramifications of Pyrazine Coordination Polymers

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Xiang-Yang Hu

Supervised by

Prof. Yan-Ping Ren

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目录

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 多酸与金属、有机配体形成的配位聚合物	2
1.2 本论文的选题背景及研究内容	10
参考文献	11
第二章 通过静电作用组装的多酸、金属—有机配位聚合物	21
2.1 实验部分	22
2.2 结果与讨论	27
2.3 结论	36
参考文献	38
第三章 有机配体的空间位阻调控的自组装	41
3.1 实验部分	41
3.2 结果与讨论	45
3.3 结论	56
参考文献	57
第四章 总结和展望	59
4.1 总结	59
4.2 展望	60
参考文献	61
附录一 化合物 (10) - (13) 的晶体学参数	62
附录二 在学期间已发表和待发表的论文	63
致谢	64

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Coordination compounds composed of POMs, metallic and organic ligands.....	2
1.2 The background and research contents.....	10
Reference.....	11
Chapter II The self-assembly of POM-based coordination polymers through electrostatic interaction	21
2.1 Experimental section.....	22
2.2 Results and discussion.....	27
2.3 Conclusion.....	36
Reference.....	38
Chapter III Influence of steric hindrance of organic ligand on the structure of Keggin-based coordination polymer	41
3.1 Experimental section.....	41
3.2 Results and discussion.....	45
3.3 Conclusion.....	56
Reference.....	57
Chapter IV Summary and Outlook	59
4.1 Summary.....	59
4.2 Outlook.....	60
Reference.....	61
Appendix I	62
Appendix II	63
Acknowledgements	64

摘要

本论文在中温水热条件下,结合分子设计思想,以 Keggin 型 POM 为基本构筑单元,同时引入过渡金属 Cu(II) 及有机含氮配体—吡嗪衍生物,通过自组装反应构筑了一系列新型多酸金属—有机配位聚合物。按照多酸与金属—有机单元的作用方式不同,将得到的配位聚合物分为以下两个部分:

1. 合成并表征了五个静电作用导向的具有孔洞结构的配位聚合物:
 $\{[\text{Cu}(\text{2-Mepz})_{1.5}]_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)、 $\{[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pz})_{1.5}]_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\}_n$ (2)、
 $\{[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pz})_{1.5}]_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})\}_n$ (3)、 $\{[\text{Cu}_3(\text{2,3,5-Me}_3\text{pz})_4](\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (4)
 以及 $\{[\text{Cu}_3(\text{2,3,5-Me}_3\text{pz})_4](\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (5) (2-Mepz = 2-甲基吡嗪, 2,6-Me₂pz = 2,6-二甲基吡嗪, 2,3,5-Me₃pz = 2,3,5-三甲基吡嗪)。其组装模式为: Cu(I) 与吡嗪衍生物形成二维层状结构,该二维层状结构和 POM 之间的静电作用形成具有孔洞结构的化合物。晶体结构分析表明,有机配体的空间位阻效应影响化合物框架结构的形成。

2. 合成并表征了四个以 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 离子为构筑单元的 POM 金属—有机三维配位聚合物: $[\text{Cu}_8(\text{2-Mepz})_{12}(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)、 $[\text{Cu}(\text{2,5-Me}_2\text{pz})]_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)、 $[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pz})]_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8) 以及 $[\text{Cu}(\text{2,3,5-Me}_3\text{pz})]_5(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9) (2-Mepz = 2-甲基吡嗪, 2,5-Me₂pz = 2,5-二甲基吡嗪, 2,6-Me₂pz = 2,6-二甲基吡嗪, 2,3,5-Me₃pz = 2,3,5-三甲基吡嗪)。其组装模式为: Cu(I) 与吡嗪衍生物先形成一维链, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 离子作为桥连配体利用端基 O 原子与 Cu(I) 配位而形成三维结构的配合物。晶体结构分析表明,有机配体的空间位阻效应调控 POM 金属—有机配位聚合物结构与多酸阴离子的体积大以及配位能力弱密切相关。而且,有机配体较小的空间位阻有利于多酸阴离子作为高连接体构筑配位聚合物。

由以上九个化合物以及实验室之前得到的相关化合物,我们可以得出以下结论: 当以 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 离子为构筑单元时,随着有机配体空间位阻的增大, Cu(I) 与吡嗪及其衍生物由形成二维层状结构向一维链过渡。而当以 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 离子为构筑单元时,除化合物 (1) 外,随着有机配体空间位阻的增大, Cu(I) 与吡嗪及其衍生物形成由一维链向二维层状结构过渡的趋势。由此可见, POM 的电荷高低

和有机配体的空间位阻效应共同影响 POM 金属-有机配位聚合物的结构。

除上述九个化合物外，本文还合成了四个 POM 金属-有机配位聚合物，其晶体学参数列于附录部分。

关键词：多金属氧酸盐；水热合成；晶体结构

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The aim of this dissertation is to use the classical Keggin-POM anions as building blocks to construct new POM-organic hybrids with novel structures. Under the hydrothermal condition, nine new POM-based coordination polymers were obtained based on molecular design. These compounds are described in two chapters.

1. In the second chapter, five porous POM-based 3D coordination polymers were synthesized and characterized, namely, $\{[\text{Cu}(\text{2-Mepz})_{1.5}]_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **(1)**, $\{[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pz})_{1.5}]_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\}_n$ **(2)**, $\{[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pz})_{1.5}]_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})\}_n$ **(3)**, $\{[\text{Cu}_3(\text{2,3,5-Me}_3\text{pz})_4](\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ **(4)** and $\{[\text{Cu}_3(\text{2,3,5-Me}_3\text{pz})_4](\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ **(5)**. (2-Mepz = 2-methylpyrazine; 2,6-Me₂pz = 2,6-dimethylpyrazine; 2,3,5-Me₃pz = 2,3,5-trimethylpyrazine) A POM-based open metal-organic framework is generated through electrostatic interaction between the POMs and the voids of the 2D metal-organic network. Their structural differences reveal that the steric hindrance of organic ligand plays a key role in modifying the frameworks of POM-based coordination polymers.

2. In the third chapter, four new POM-based hybrids with $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ as building block were prepared and characterized, namely, $[\text{Cu}_8(\text{2-Mepz})_{12}(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)**, $[\text{Cu}(\text{2,5-Me}_2\text{pz})]_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(7)**, $[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pz})]_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(8)** and $[\text{Cu}(\text{2,3,5-Me}_3\text{pz})]_5(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(9)**. (2-Mepz = 2-methylpyrazine; 2,5-Me₂pz = 2,5-dimethylpyrazine; 2,6-Me₂pz = 2,6-dimethylpyrazine; 2,3,5-Me₃pz = 2,3,5-trimethylpyrazine). A POM-based metal-organic coordination polymer is generated through covalent bonds between the POMs and the 1D metal-organic chains. Investigation of their structural differences indicates that the steric effect of an organic ligand on the structure of POM-based coordination polymer is closely related to the larger volume and the weaker coordination ability of POM anion. Furthermore, a smaller steric hindrance of the organic ligand favors the POM anion functioning as a high-connected linkage in the coordination polymer.

We have a conclusion from our work: when $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ as building block metal-organic units transit from 2D network to 1D chain with the increase of steric hindrance of the organic ligands. While $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ as building block, except compound **(1)**, the result is opposite. So the charge of POM and the steric hindrance of an organic ligand both influence the frameworks of POM-based coordination polymers.

Besides the POM hybrids described above, other four new POM-based coordination polymers were also synthesized and their crystallographic data are appended.

Keywords: polyoxometalate; hydrothermal synthesis; crystal structure

第一章 绪 论

多酸化学发展至今已有近二百年的历史,它是无机化学中的一个重要研究领域。现在文献中常使用金属-氧簇 (Metal-Oxygen Clusters) 或多金属氧酸盐 (Polyoxometalates, POM) 来描述多酸^[1-4]。本论文采用后者,即 POM。

早在 1826 年, J. Berzelius 成功合成出第一个杂多酸盐—12-钼磷酸铵^[5]。1862 年, C. Marignac 合成了硅钨酸及其盐,并对其组成进行了测定,从而在真正意义上开创了 POM 化学研究的新时代^[6-7]。1929 年, L. Pauling 提出关于 POM “花篮”式结构的设想^[8]。1934 年,英国物理学者 J. F. Keggin 的 POM Keggin 结构模型的提出,在 POM 历史上具有划时代的意义^[9]。

此后,随着科学技术水平的提高和人们认识的深化, POM 化学得到了迅速的发展。特别是二十世纪八十年代以来, POM 化学进入了崭新的发展阶段。POM 化合物的合成已进入了分子剪裁和组装阶段。从对稳定氧化态物种的合成研究,进入亚稳态和变价化合物及超分子化合物的研究。一批链型、层状、多孔、高聚合度、纳米簇等新颖的 POM 化合物的涌现,极大地拓宽了经典 POM 化学的研究范畴,丰富了 POM 化学的研究内容,也使得其应用范围从传统的工业催化剂逐步延伸到材料、生物、分析、临床、医药、能源及光化学等学科领域^[1-2]。

POM 化学的进一步发展,需要化学工作者的共同努力。随着 POM 化学研究的深入,将会获得更多有价值的新发现。

有关经典多酸的分类、结构、合成方法及其物理化学性质等在王恩波等编著的《多酸化学导论》^[1]一书及有关文献中都作了详尽描述,在此不再赘述。

综观文献,可以发现多酸阴离子能够发生以下反应:(1) 与有机基团作用,使有机基团连接在多酸骨架上,即多酸的有机衍生化或多酸的有机官能化;(2) 与过渡金属离子配位形成分立结构的配合物或配位聚合物,即将磁性金属离子引入阴离子骨架而得到离域电子与定域磁矩共存,磁性质和电导性相结合的电磁兼容的功能材料;(3) 多酸阴离子的表面氧原子与有机金属基团中的金属配位,即多酸的有机金属衍生化;(4) 多酸阴离子为强的电子受体与含有共轭 π 键的有机电子给体作用形成电荷转移配合物或氢键和其它弱作用形成超分子化合物;(5) 有机配体直接配位于多酸中的配原子上;(6) 多酸阴离子与过渡金属离子和

有机配体作用形成具有不同结构的配合物^[5]。金属-有机复合材料在催化、分离、气体存储和分子识别等方面表现出潜在的应用价值^[6-13]，在构筑这类新型材料时，人们渴望每种构筑基元除了贡献出各自具有的特定物理性质外，还将通过相互作用发挥协同效应而产生新的功能特性。多酸由于其组成和结构的多样性以及多相催化、主-客体化学、生物化学、纳米技术以及电、磁和光化学材料等领域具有广泛的应用前景^[14,15]，已经吸引人们将它们作为构筑配位聚合物的重要基元之一。下面就我们所感兴趣的多酸与金属、有机配体所形成的配位聚合物的研究情况作一文献总结。

1.1 多酸与金属、有机配体形成的配位聚合物

多酸与金属、有机配体所形成的配位聚合物中，由于多酸基元的使用，给化学和结构多样性提供了更多潜在性，包括催化位点的直接形成，使得具有孔洞的多酸无机-有机复合材料在催化、吸附等方面可能更具优越性^[16-21]。按照多酸与金属-有机单元的作用方式不同，从以下两个方面介绍近几年来有关多酸金属-有机配合物的文献报道。

1.1.1 多酸通过配位键连接金属-有机单元形成的配位聚合物

人们构筑此类配位聚合物的思路是金属离子先同有机配体配位形成金属-有机配合物或离子，再利用金属剩余的配位点与 POM 配位。金属-有机配合物或离子在这类化合物的形成过程中起着桥连配体的作用。目前已经得到一大批结构新颖、性能独特的多酸金属-有机杂化材料^[22-63]。

东北师范大学的王恩波小组在该领域做了很多工作，报道了一系列多酸通过配位键连接金属-有机单元形成的配位聚合物，如化合物 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_6-(\text{W}_{10}\text{O}_{32})](\text{DMF})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ ($\text{DMF} = N, N\text{-Dimethylformamide}$)^[64]。该化合物中，每个 $(\text{W}_{10}\text{O}_{32})^{4-}$ 阴离子通过端基 O 连接两个 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_6]^{4+}$ 单元，由此形成左旋和右旋两种螺旋链，如图 1-1a 所示。相邻螺旋链间通过 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 弱作用力形成二维结构，如图 1-1b 所示。

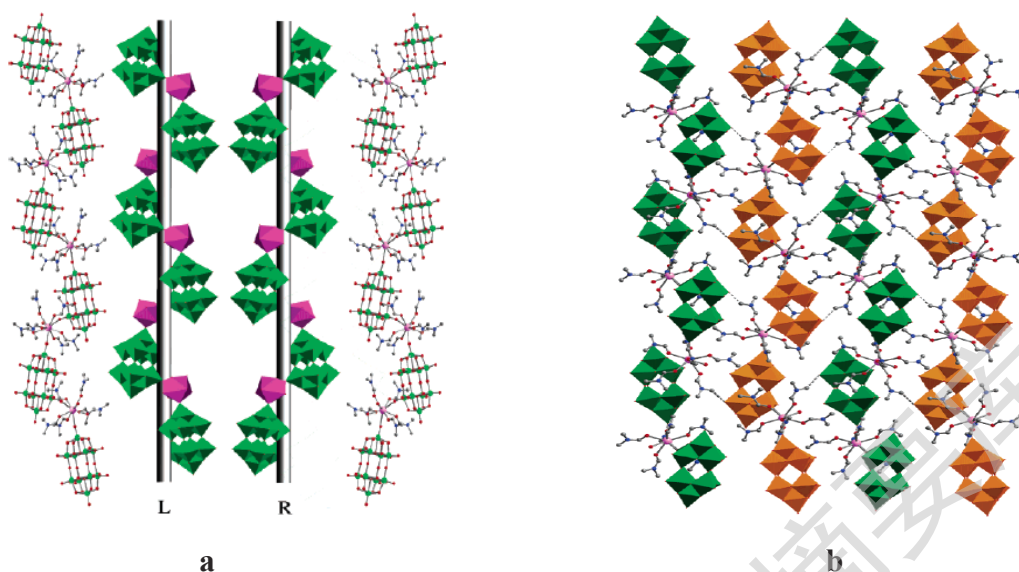


图 1-1a 化合物 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_6(\text{W}_{10}\text{O}_{32})](\text{DMF})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ 的一维螺旋链

图 1-1b 化合物 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_6(\text{W}_{10}\text{O}_{32})](\text{DMF})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ 的二维结构

2006 年, 该小组采用 D-脯氨酸和 L-脯氨酸合成得到了结构相同的化合物 $\text{KH}_2[(\text{D}-\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KH}_2[(\text{L}-\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [65]。两个化合物中 Cu 与氨基酸配体先形成一维链, $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 离子通过端基 O 连接一维链由此构成含有一维手性孔道的三维结构(图 1-2)。

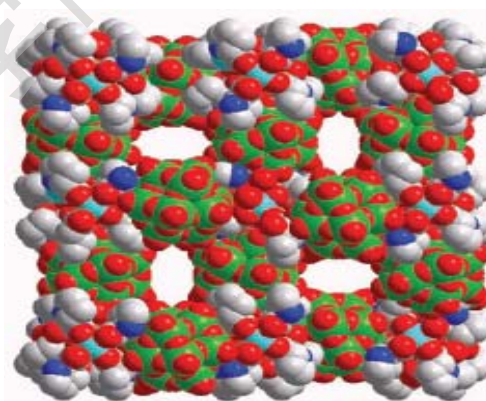


图 1-2 $\text{KH}_2[(\text{D}-\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的三维孔洞结构 (沿 c 轴)

最近, 他们又报道了一个具有五重穿插结构的三维配位聚合物 $[(\text{bpy})_7\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cl}_2(\text{PW}^{\text{VI}}_{10}\text{W}^{\text{V}}_2\text{O}_{40})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpy} = 4, 4'$ -bipyridine) [66]。该化合物中, 两个 4, 4'-联吡啶与三个 $\text{Cu}(\text{I})$ 形成一条短链, 这样的两条短链通过两个 Cl 连接成一个八元环, 八元环之间再通过 4, 4'-联吡啶以及短链连接成二维平面结构, 而磷钨酸

作为桥梁把相邻二维层连接起来形成三维结构，如图 1-3 所示。

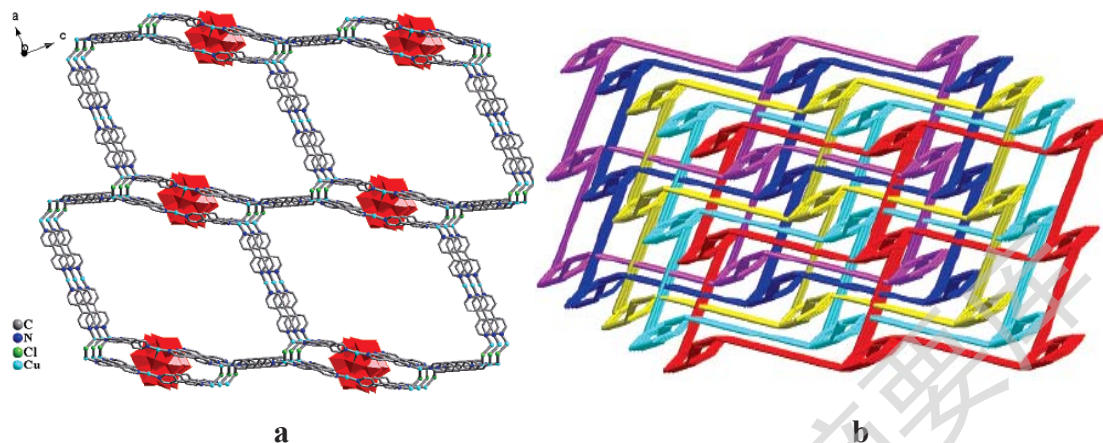


图 1-3a $[(bpy)_7Cu^I_7Cl_2(PW^{VI}_{10}W^V_2O_{40})] \cdot 1.5H_2O$ 的三维结构

图 1-3b $[(bpy)_7Cu^I_7Cl_2(PW^{VI}_{10}W^V_2O_{40})] \cdot 1.5H_2O$ 的五重穿插结构

2005 年，刘术侠课题组在水热条件下用 $NaVO_3$, Na_2TeO_3 , $Ni(CH_3COO)_2$, 4,4'-bpy 和 HCl 合成得到了化合物 $[Ni(4,4'-bpy)_2]_2[V^{IV}_7V^V_9O_{38}Cl] \cdot (4,4'-bpy) \cdot 6H_2O$ ^[67]。该化合物中每个 V_{16} 簇通过端基 O 连接四个 Ni，如图 1-4a 所示。Ni 与 4,4'-bpy 分子形成含有两种大小不同的纳米孔洞的三维框架结构， V_{16} 簇填充在大的孔洞中，小的孔洞则由 4,4'-bpy 分子占据，如图 1-4b 所示。

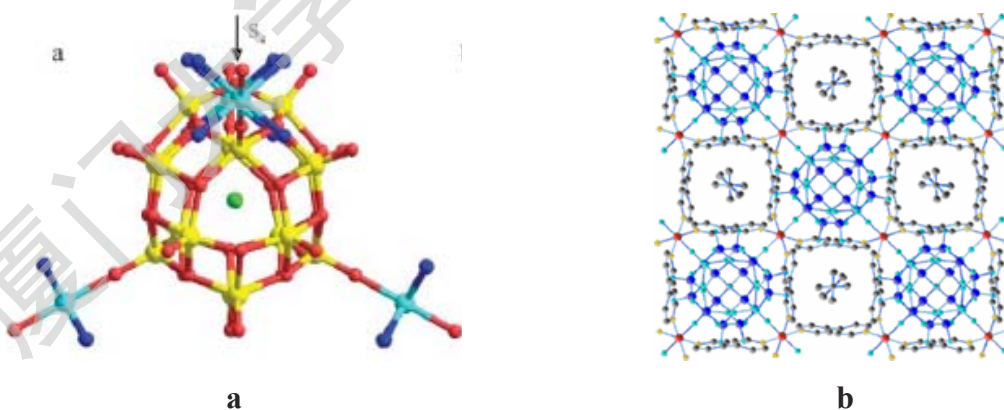


图 1-4a $[Ni(4,4'-bpy)_2]_2[V^{IV}_7V^V_9O_{38}Cl] \cdot (4,4'-bpy) \cdot 6H_2O$ 中 V_{16} 簇与 Ni 的连接方式

图 1-4b $[Ni(4,4'-bpy)_2]_2[V^{IV}_7V^V_9O_{38}Cl] \cdot (4,4'-bpy) \cdot 6H_2O$ 的三维结构

2006 年，美国化学会“晶体生长与设计”杂志报道了一个含有混合配体的化合物 $[Cd(BPE)(\alpha-Mo_8O_{26})][Cd(BPE)(DMF)_4] \cdot 2DMF$ (BPE = 1, 2- Bis-(4-pyri-

dyl)-ethane, DMF = *N,N*-Dimethylformamide)^[68]。该化合物中, $\{\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}\}$ 簇合物通过 $\{\text{Cd}(\text{BPE})\}$ 单元连接成二维网络结构, 二维网络结构再由 $\{\text{Cd}(\text{BPE})(\text{DMF})_4\}$ 单元进一步连接成三维框架结构(图 1-5)。

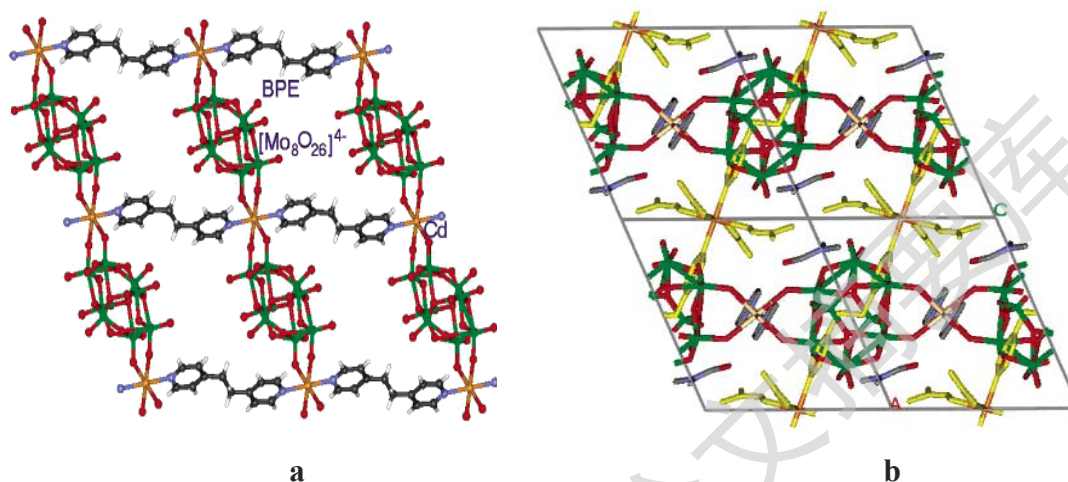


图 1-5a 化合物 $[\text{Cd}(\text{BPE})(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})][\text{Cd}(\text{BPE})(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{DMF}$ 的二维结构

图 1-5b 化合物 $[\text{Cd}(\text{BPE})(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})][\text{Cd}(\text{BPE})(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{DMF}$ 的三维结构

L. S. Zheng 课题组于 2006 年报道了吡嗪及其衍生物、经典 Keggin 型杂多酸与 $\text{Cu}(\text{II})$ 在水热条件下形成的五个不同结构的配合物^[69](图 1-6), 讨论了有机配体空间位阻效应对化合物框架结构的影响。这是有机配体空间位阻调控含多酸配合物结构的一个典型例子。

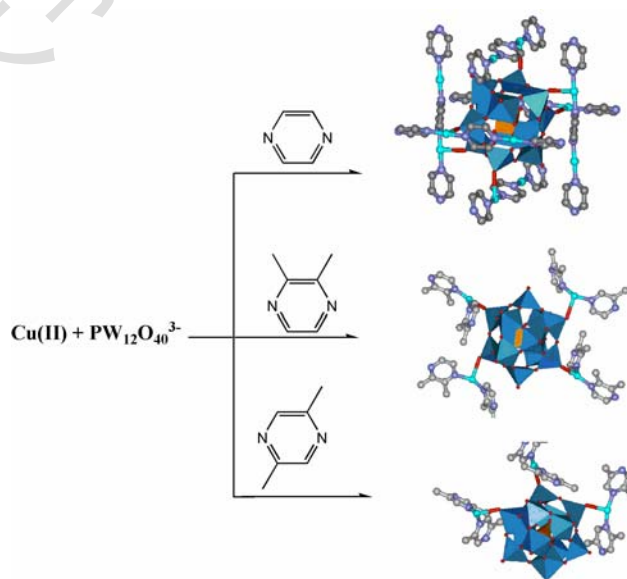


图 1-6 吡嗪及其衍生物与 $\text{Cu}(\text{II})$ 及 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 形成的配合物的结构

“欧洲无机化学”杂志在 2006 年报道了化合物 $[\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})_3]_2[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{As}_6\text{V}_{15}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}^{[70]}$ 。该化合物中， $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ 单元作为桥连配体连接 $[\text{As}_6\text{V}_{15}\text{O}_{42}]^{6-}$ 阴离子而形成一维直链， $[\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})_3]^{2+}$ 阳离子的一对对映异构体作为电荷补偿剂分层排布在一维直链间，如图 1-7 所示。由此说明该一维主体链对手性的客体阳离子 $[\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})_3]^{2+}$ 具有分子识别能力。

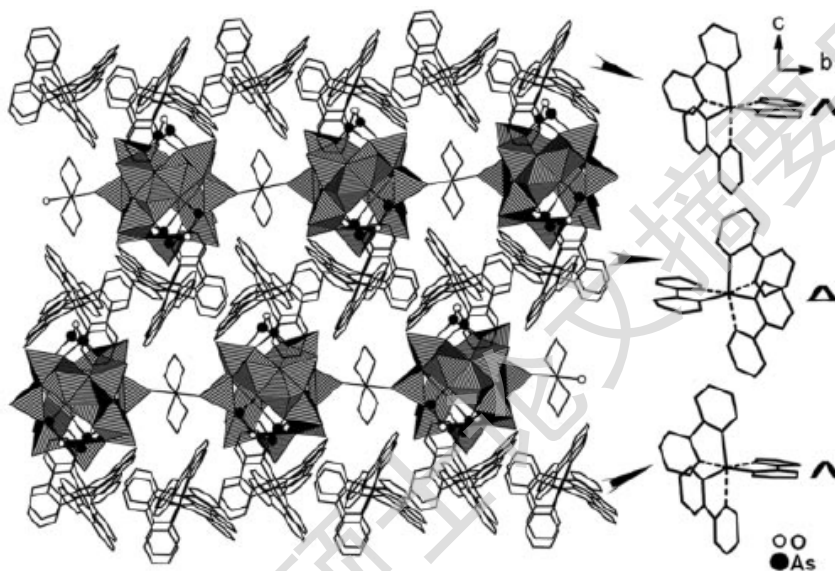


图 1-7 化合物 $[\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})_3]_2[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{As}_6\text{V}_{15}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ 的堆积图

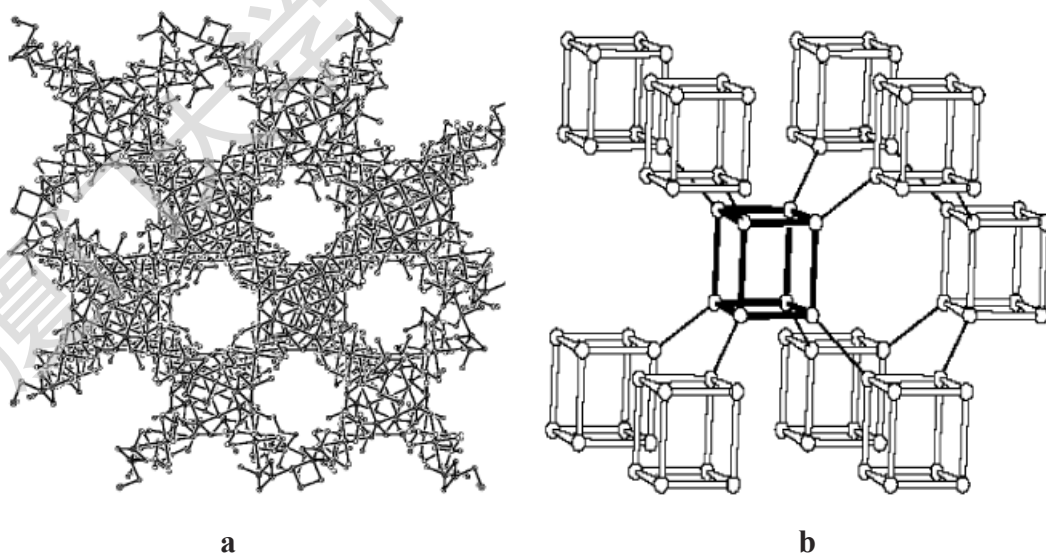


图 1-8 化合物 $\{[\text{Cu}_4\text{V}_{13}^{\text{IV}}\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的三维结构

图 1-8 化合物 $\{[\text{Cu}_4\text{V}_{13}^{\text{IV}}\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的 ACO 拓扑结构

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库